Selbstdiffusionsuntersuchungen an Wolfram

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von
Wolfgang Danneberg
aus Potsdam

1961

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Stranski
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Honerjäger
Tag der mündlichen Prüfung: 31. 1. 1961
Tag der Promotion: - 9. Dez. 1961

W. DANNEBERG, AUGSBURG

Selbstdiffusionsuntersuchungen an Wolfram*

Mitteilung der OSRAM-Studiengesellschaft Augsburg

Einleitung

Untersuchungen über die Diffusion und Selbstdiffusion in Metallen sind für die Festkörperphysik von grundlegender Bedeutung. Sintern, Oxydation, Rekristallisation, innere Reibung und Ausscheidung, die von größtem technischen Interesse sind, stehen in engem Zusammenhang mit Diffusionsvorgängen.

Für die Selbstdiffusion in Metallen sind als Platzwechselvorgänge die Diffusion über Leerstellen, die Diffusion über Zwischengitterplätze oder die Diffusion durch direkten Austausch zweier oder mehrerer Atome diskutiert worden. In Abb. 1 sind diese drei Diffusionsmechanismen dargestellt.

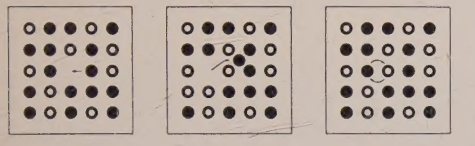

Abb. 1. Diffusionsmechanismen

Bei den kubisch-flächenzentrierten Metallen, wie Kupfer, Silber, Gold und Platin kann man annehmen, daß die Selbstdiffusion über Leerstellen erfolgt. Dagegen ist der Diffusionsmechanismus für die schwereren kubisch-raumzentrierten Metalle, wie Eisen, Molybdän und Wolfram umstritten. Neben der Diffusion über Leerstellen wird hier nach Zener (1) die Diffusion durch gleichzeitigen Austausch von vier Atomen angenommen. Die theoretischen Betrachtungen stützen sich dabei für Wolfram auf recht unzureichende experimentelle Diffusionsmessungen. Für die Selbstdiffusion in Wolfram wurde auf ältere Messungen von Langmuir (2) bzw. van Liempt (3) zurückgegriffen. Um weitere Rückschlüsse auf den Wanderungsmechanismus in den kubisch-raumzentrierten Metallen ziehen zu können, schien es daher erforderlich, die Selbstdiffusion in Wolfram möglichst zuverlässig zu bestimmen.

Zur Messung der Selbstdiffusion wurden eine direkte und eine indirekte Methode benutzt. Bei der direkten Methode konnte die Selbstdiffusion durch Messung der Strahlung radioaktiver Atome verfolgt werden. Bei der indirekten Methode wurde die Längenänderung schwach belasteter Wolframdrähte bei höheren Temperaturen beobachtet, die nach einer Theorie von Herring (4) durch Diffusion von Leerstellen erfolgt.

Untersuchungsmethoden

1. Radioaktive Indikatormethode

Für Selbstdiffusionsmessungen in Metallen sind die radioaktiven Isotope besonders geignet. Sie unterscheiden sich von den Atomen des inaktiven Metalls durch unterschiedliche Neutronenzahl des Atomkerns, d. h. für Atome mit höherer Ordnungszahl besteht nur eine kleine Differenz im Atomgewicht. Ihre radioaktive Strahlung gestattet in der Probe leicht einen quantitativen Nachweis. Zur Durchführung der vorliegenden Untersuchungen wurde das W-185 Halbwertszeit: 73,2 d. verwendet.

Bringt man auf eine Probe die aktive Substanz, so wird die Diffusion der radioaktiven Atome durch das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben. Erfolgt die Diffusion in x-Richtung, so gilt, da der Diffusionskoeffizient für die Selbstdiffusion von der Konzentration unabhängig ist

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad [1]$$

Es bedeuten

$c = c\,(x, t)$ Konzentration des Indikators
x = Richtung, in der der Diffusionsvorgang beobachtet wird
t = Zeit
D = Diffusionskoeffizient

Findet die Diffusion in einer willkürlichen Richtung statt, so gilt im Falle Cartesischer Koordinaten

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right\} \qquad [2]$$

Befindet sich zur Zeit $t = 0$ die diffundierende radioaktive Substanz Q in unmittelbarer Nachbarschaft der Stelle (x', y', z'), so wird die Gleichung [2] durch den Ausdruck

$$c = \frac{Q}{8\,(\pi\,Dt)^{3/2}}\, e^{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4\,Dt}} \qquad [3]$$

erfüllt.

Wird auf eine zylindrische Probe mit dem Radius a eine radioaktive Schicht aufgetragen, kann Gleichung [2] durch Integration der Gleichung [3] gelöst werden. Man führt zweckmäßig Polarkoordinaten r, Θ ein, um die Diffusion radioaktiver Substanz von der Zylinderoberfläche ($r = a$) zur Achse ($r = 0$) zu berechnen. Für die Konzentration c am Punkt r, Θ ergibt sich dann

$$c = \frac{Qa}{4\,\pi\,Dt}\, e^{-\frac{r^2 + a^2}{4\,Dt}} \int_0^{2\pi} e^{\frac{ra\cos\Theta'}{2\,Dt}}\, d\Theta' \qquad [4]$$

Führt man eine mittlere Konzentration $\bar{c}$ der diffundierenden Substanz ein, so folgt aus [4]

$$c = \bar{c}\,\frac{a^2}{4\,Dt}\, e^{-\frac{r^2 + a^2}{4\,Dt}}\, J_0\left(\frac{ra}{2\,Dt}\right) \qquad [5]$$

wo $J_0\left(\frac{ra}{2\,Dt}\right)$ die Besselfunktion 0. Ordnung ist.

Für große Werte des Argumentes $\left(\frac{ra}{2\,Dt}\right)$ gilt (5)

$$J_0\left(\frac{ra}{2\,Dt}\right) = \frac{e^{\frac{ra}{2\,Dt}}}{\sqrt{\frac{\pi\,ra}{Dt}}} \qquad [6]$$

Mit diesem Wert folgt aus [5]

$$c = \bar{c}\,\frac{a^2}{4\,Dt}\, e^{-\frac{(r-a)^2}{4\,Dt}}\, \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi\,ra}{Dt}}} \qquad [7]$$

oder logarithmiert

$$\ln c = ln\,\frac{\bar{c}\,a^2}{4\,\sqrt{Dt\,\pi\,ra}} - \frac{(r-a)^2}{4\,Dt} \qquad [8]$$

* Auszug aus einer Dissertation an der Freien Universität Berlin 1961 (D 188).

Führt man den Zylinderradius r' gemessen von der Oberfläche ein, d. h. $r' = a - r$ folgt aus [8]

$$\ln c = \ln \frac{\bar{c}\, a^2}{4 \sqrt{Dt\, \pi\, (a-r')\, a}} - \frac{r'^2}{4\, Dt} \qquad [9]$$

bzw.

$$\ln c = -\frac{r'^2}{4\, Dt} + \ln \sqrt{\frac{a}{a-r'}} + C \qquad [9a]$$

oder

$$\ln c \sqrt{\frac{a-r'}{a}} = -\frac{r'^2}{4\, Dt} + C \qquad [10]$$

Trägt man $\ln c \sqrt{\frac{a-r'}{a}}$ über r'^2 auf, so ist der Anstieg dieser Geraden gegeben durch $-\frac{1}{4\, Dt}$.

2. Kriechmessungen

Als erster hat Nabarro (6) die Diffusion von Leerstellen, mit der ein Materialtransport entgegen der Flußrichtung der Leerstellen verbunden ist, behandelt. Herring (4) hat die Nabarro'schen Überlegungen weitergeführt, indem er die Korngrenzen in Vielkristallen als Stellen der Leerstellenerzeugung und Leerstellenvernichtung annahm.

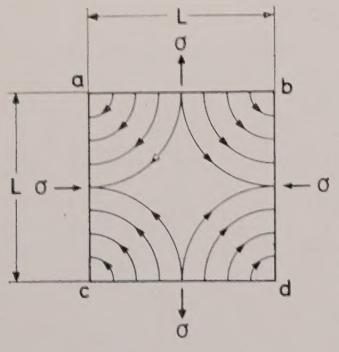

Abb. 2. Zum Mechanismus der Leerstellenwanderung bei Belastung

Betrachtet man einen Kristalliten (Abb. 2) mit der Seitenlänge L unter der Spannung σ, so verformt sich dieser in Richtung der Spannung, wenn die Pfeile im Innern die Bewegungsrichtung der Leerstellen angeben. Durch die vorhandene Spannung wird die Arbeit, die nötig ist, um eine Leerstelle an den Seiten $a\,b$ und $c\,d$ zu bilden, herabgesetzt. Die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen nahe dieser Fläche wächst und nimmt um den gleichen Betrag an den Seitenflächen ab. Es entsteht ein Konzentrationsgradient, der die Ursache für das Wandern der Leerstellen ist.

Für die Geschwindigkeit der relativen Längenänderung eines Kornes gilt

$$a = \frac{d\,L}{L \cdot dt} = \frac{BD\,\Omega_0}{2\,\pi\,R^3\,LkT}\,(W - W_0) \qquad [11]$$

Es bedeuten

L = Länge eines Kornes
Ω_0 = Atomvolumen
W = Gewicht
W_0 = Gewicht, bei dem infolge der Oberflächenspannung keine Längenänderung auftritt
D = Selbstdiffusionskoeffizient
R = Drahtradius
k = Boltzmannsche Konstante
T = Temperatur

B = Zahlenfaktor, abhängig von $\frac{L}{R}$, nahe bei 12

Für die Kriechgeschwindigkeit eines Drahtes mit der Länge l folgt aus [11], wenn die Korngrenzen senkrecht zur Drahtachse verlaufen

$$\frac{dl}{dt} = \frac{BD\,\Omega_0\,l}{2\,\pi\,R^3\,LkT}\,(W - W_0). \qquad [12]$$

Experimentelle Untersuchungen

1. Messung mit Hilfe der radioaktiven Indikatormethode

Die Messung der Selbstdiffusion erfolgte an 16 cm langen drahtförmigen Wolframproben von 0,2 mm ϕ. Die Proben wurden zunächst unter einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch durch direkten Stromdurchgang rekristallisiert. Um Korngrenzendiffusion zu vermeiden, wurde ein Kristallgefüge aus möglichst großen Kristalliten angestrebt. Nach der Rekristallisation bestand es im Mittel aus etwa 1 cm langen Kristalliten. Um eine glatte von Ziehriefen freie Drahtoberfläche zu erhalten, wurde von den Proben vor Auftragung des aktiven Wolframs eine etwa 5 μ dicke Schicht elektrolytisch abgetragen.

Verschiedene Verfahren wurden erprobt, um auf die zu untersuchenden Drähte aktives Wolfram aufzutragen. Für die drahtförmigen Proben war die kataphoretische Aufbringung einer aktiven Wolframtrioxydschicht die brauchbarste Methode. Abb. 3 zeigt die verwendete Vorrichtung.

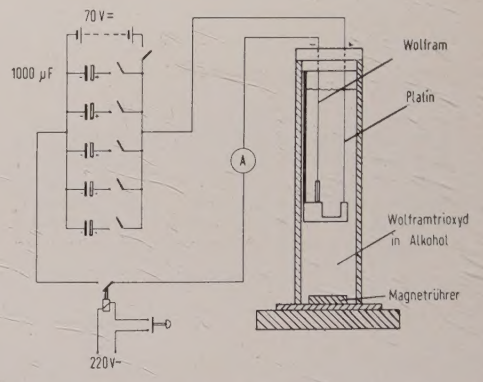

Abb. 3. Vorrichtung für die kataphoretische Auftragung von aktivem Wolframtrioxyd

In dem zylindrischen Gefäß waren 10 g Wolframtrioxyd in 150 ml Alkohol aufgeschlämmt. Als Leitsalz diente 1 g Calciumchlorid. Zur Kataphorese konnte eine Halterung mit einem Wolframdraht als Kathode und einem Platindraht als Anode in das Gefäß eingesetzt werden. Bei der kataphoretischen Aufbringung wurde ein besonders gleichmäßiger und festhaftender Wolframtrioxydbelag erreicht. Ein Vorteil war die einfache und genaue Dosierungsmöglichkeit der aufgebrachten Schicht.

Nach Reduzierung des Wolframtrioxyds zu Wolfram konnte mit der Glühbehandlung begonnen werden. Die Drähte wurden durch direkten Stromdurchgang in einem Wasserstoff-Stickstoff-Gasstrom erhitzt. Die Glühtemperatur wurde zwischen 2000° C und 2700° C variiert. Je nach Höhe der Temperatur betrug die Versuchsdauer 20 bis 2 Stunden. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Mikropyrometer. Durch halbstündliches Umpolen des Stromes ließ sich der Schmidt'sche Gleichstromeffekt (7) ausschalten.

Von den geglühten Wolframdrähten wurden nun einzelne Schichten elektrolytisch abgetragen, deren Stärke zwischen 1 und 5 μ lag. Die γ-Aktivität der Flüssigkeit wurde mit einem Szintillationszähler gemessen. Die Anordnung zeigt Abb. 4. Über den thalliumaktivierten Natrium-Jodid-Kristall

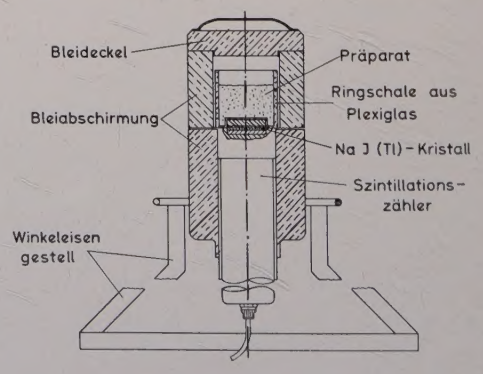

Abb. 4. Anordnung zur Messung der Aktivität

wurde eine Schale aus Plexiglas gesetzt, die die Flüssigkeit aufnahm. Szintillationszähler und Schale mit Flüssigkeit befanden sich zur Reduzierung des Nulleffektes in einer Bleiabschirmung. Die unmittelbare Messung der aktiven Schicht in flüssiger Form brachte den Fortfall von Fehlermöglichkeiten, wie Substanzverluste bei der Überführung in feste Form, verschiedene Geometrie des Meßpräparates usw.

2. Messung auf Grund von Kriechbeobachtungen

Die theoretischen Betrachtungen zeigen, daß die Längenänderungen stark vom Kristallgefüge der Drähte abhängen. Es mußte eine Kristallstruktur angestrebt werden, bei der die Korngrenzen möglichst senkrecht zur Drahtachse lagen. Diese Voraussetzung wurde bei bestimmten Wolframdrähten recht gut erreicht (Abb 5).

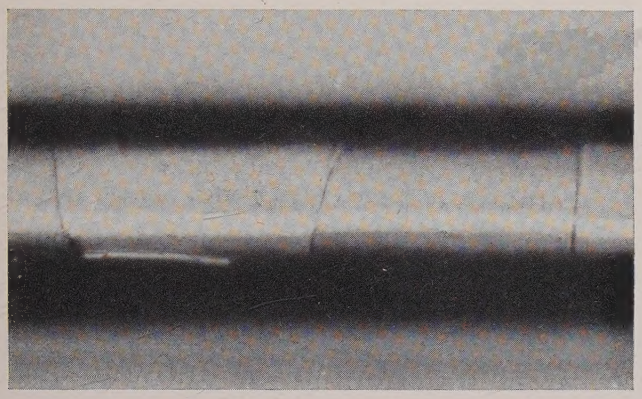

Abb. 5. Wolframdraht mit Korngrenzen senkrecht zur Drahtachse. V = 500

Der Durchmesser der verwendeten Wolframdrähte betrug 40 μ. Die Länge L der Kristallite, die den gesamten Drahtquerschnitt einnahmen, lag im Mittel bei 50 μ.

Abb. 6 zeigt den schematischen Versuchsaufbau. In dem zylindrischen Vakuumgefäß mit zwei Fenstern wurde ein Wolframdraht von 80 cm Länge U-förmig aufgehängt. Der eine Drahtschenkel trug im Abstand von 30 cm zwei Knoten.

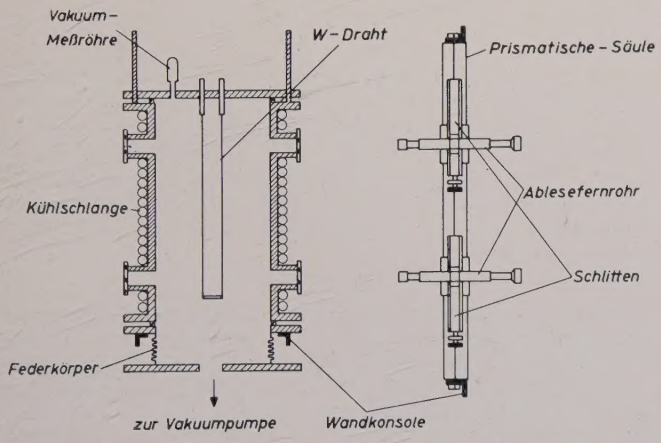

Abb. 6. Versuchsaufbau zur Messung der Längenänderung von Wolframdrähten

Diese beiden Marken konnten durch je ein Ablesefernrohr mit Fadenkreuzokular bei 20facher Vergrößerung anvisiert werden. Beide Fernrohre waren durch eine Meßschraube, die mit einer 0,01 mm geteilten Trommel versehen war, vertikal auf einem Schlitten verstellbar. Eine prismatische Säule, die die Schlitten trug, war fest mit dem Mauerwerk verbunden. Die Anordnung ermöglichte es, Längenänderungen zwischen den beiden Marken auf $\pm$ 0,02 mm genau zu bestimmen. Das Vakuum in der Apparatur betrug etwa 10^{-6} Torr.

Die Glühbehandlung der Drähte erfolgte durch direkten Stromdurchgang. Die Temperatur des im Vakuum glühenden Wolframdrahtes konnte durch Messung des Stromes I und der angelegten Spannung U bestimmt werden. Der Wert $K = U \sqrt[3]{I}$ ist dann eine Funktion der Temperatur und unabhängig vom Drahtdurchmesser (8).

Wegen der zu hohen Verdampfungsgeschwindigkeit konnten Diffusionsglühungen bei Temperaturen größer als 2700° K nicht durchgeführt werden. Eine Glühbehandlung der Drähte unter einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch bzw. Argon war nicht möglich, da wegen der Wärmeleitung keine konstante Temperatur über die gesamte Drahtlänge zu erreichen ist.

Meßergebnisse der Diffusionsuntersuchungen

1. Ergebnisse der radioaktiven Indikatormethode

Die Abb. 7—9 zeigen die bei verschiedenen Temperaturen und Glühzeiten gemessene Aktivität c in Impulsen/min · mg multipliziert mit $\sqrt{\frac{a-r'}{a}}$ als Funktion der Eindringtiefe zum Quadrat in [μ^2]. Die Anfangsaktivität wurde auf 1000 Impulse/min · mg reduziert. Bei allen 10 Proben wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Quadrat der Eindringtiefe und dem Logarithmus der Aktivität multipliziert mit $\sqrt{\frac{a-r'}{a}}$ gefunden. Aus dem Anstieg α der Geraden konnte der Diffusionskoeffizient D nach der Gleichung [10]

$$D = \frac{1}{4\,t\,\alpha} \qquad t = \text{Glühzeit}$$

für die entsprechende Temperatur bestimmt werden.

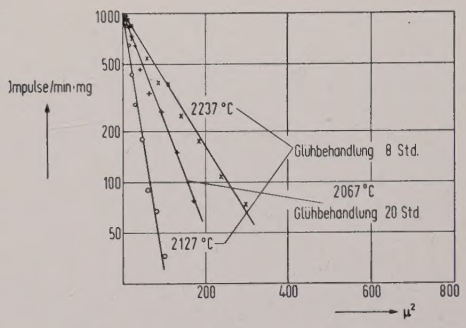

Abb. 7. Abnahme der Aktivität mit dem Quadrat der Eindringtiefe

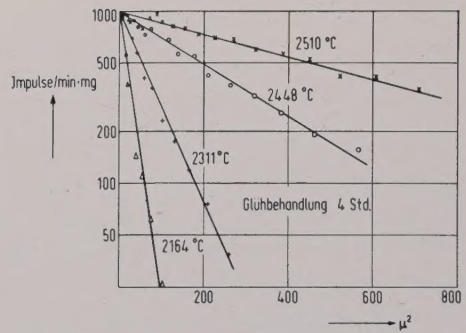

Abb. 8. Abnahme der Aktivität mit dem Quadrat der Eindringtiefe

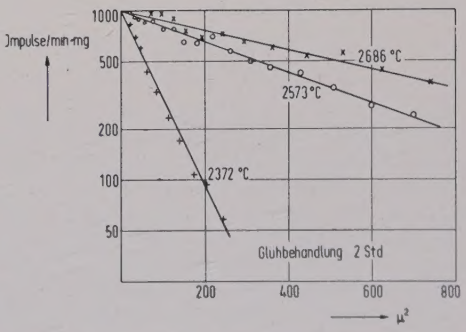

Abb. 9. Abnahme der Aktivität mit dem Quadrat der Eindringtiefe

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird durch eine Formel von der Form

$$D = D_0 \, e^{-\frac{Q}{k\,T}} \qquad [13]$$

wiedergegeben, wo D_0 ein konstanter Faktor ist, Q die Aktivierungsenergie, T die Temperatur und k die Boltzmann'sche Konstante bedeutet. Abb. 10 zeigt ln D als Ordinate und $\frac{1}{T}$ als Abszisse.

Für die Konstanten D_0 und Q ergeben sich die Werte

$$D_0 = 0{,}54 \text{ [cm}^2\text{/sec]} \pm 60\ \%$$
$$Q = 0{,}838 \cdot 10^{-11} \text{ [erg]}$$
$$\text{entsprechend} = 5{,}23 \text{ [eV]} \qquad \pm\ 4\ \%$$

Bezieht man die Energie auf 1 Mol und mißt sie in [kcal], so folgt für

$$Q = 120{,}5 \text{ [kcal/Mol]}.$$

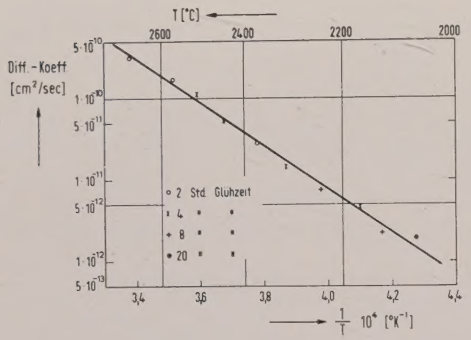

Abb. 10. Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

2. Ergebnisse der Kriechbeobachtungen

Abb. 11 zeigt die Dehnung von 300 mm langen Wolframdrähten unter einer Belastung $W = 21{,}6$ dyn bei 2680° K und $W = 56{,}2$ dyn bei 2600° K und 2700° K. Dehnungen der Drähte konnten nur bei größerer Belastung beobachtet werden. Um Störungen der Volumendiffusion durch Korngrenzenfließen mit Sicherheit auszuschließen, war jedoch eine Belastung bis zu höchstens 60 dyn zulässig.

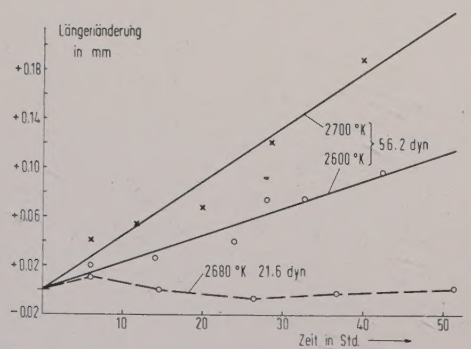

Abb. 11. Kriechmessungen an Wolframdrähten mit Korngrenzen senkrecht zur Drahtachse

Bei einer Belastung von 56,2 dyn konnte aus Gl. [12] der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Es ergab sich

$$D = 3{,}1\ 10^{-11} \text{ [cm}^2\text{/sec] für } T = 2600 \text{ [°K]}$$
$$D = 5{,}6\ 10^{-11} \text{ [cm}^2\text{/sec] für } T = 2700 \text{ [°K]}$$

Die Methode gestattet nur eine recht grobe Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten in einem kleinen Temperaturbereich. Bezogen auf die Gesamtmeßlänge der Drähte von 300 mm betrug die Genauigkeit der Längenmessung etwa 0,01 %. Da bei einer Versuchsdauer von 50 Std. jedoch Längenänderungen von max. 0,22 mm gemessen wurden, ergab sich hier bereits ein Fehler von etwa 10 %. Die Kornlängenbestimmung L, die aus metallographischen Beobachtungen ermittelt wurde, brachte eine weitere Ungenauigkeit.

Diskussion

Vergleicht man die aus Kriechversuchen erhaltenen Diffusionskoeffizienten für 2600° K und 2700° K mit den Diffusionskoeffizienten der radioaktiven Messungen, so ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung. Tabelle 1 zeigt diese Werte.

Tabelle 1

Temperatur	Diffusionskoeffizient	
	aus Kriechmessungen	aus der Wanderung des radioaktiven Isotopes
2600 [°K]	3,1 10^{-11} [cm²/sec]	2,0 10^{-11} [cm²/sec]
2700 [°K]	5.6 10^{-11} [cm²/sec]	5,0 10^{-11} [cm²/sec]

Von Interesse ist, den Faktor D_0 und die Aktivierungsenergie Q für Wolfram mit den theoretisch erwarteten Werten zu vergleichen. Die von Zener (1) entwickelte Theorie zur Deutung der gemessenen Diffusionskoeffizienten ergibt, daß in kubischen Metallen für den Faktor

$$D_0 = \gamma\, a^2 \nu\, e^{\frac{S}{k}} \qquad [14]$$

gilt, wobei S die Aktivierungsentropie für die Selbstdiffusion, a die Gitterkonstante und ν die Debye-Frequenz bedeuten. γ ist ein Zahlenfaktor, der durch die Platzwechselgeometrie bestimmt wird. Erfolgt die Diffusion über Leerstellen, so ist im kubisch-raumzentrierten bzw. im kubisch-flächenzentrierten Gitter $\gamma = 1$.

Nach der Theorie ist zu vermuten, daß ein Teil λ der Aktivierungsenergie Q zur elastischen Verspannung des Gitters während des Diffusionsvorganges notwendig ist und es wird gezeigt, daß

$$S = \lambda\, \beta\, \frac{Q}{T_s} \qquad [15]$$

ist. β ist eine dimensionslose Konstante proportional dem Temperaturkoeffizienten des Schubmoduls und T_s die Schmelztemperatur. Man erwartet also eine Beziehung zwischen D_0 und e^{Q/T_s}. Aus den recht unzureichenden experimentellen Diffusionsdaten wird für die kubisch-flächenzentrierten Metalle ein $\lambda = 0{,}55$ und für die kubisch-raumzentrierten Metalle ein $\lambda = 1$ abgeleitet. Der Unterschied wird auf verschiedene Diffusionsmechanismen zurückgeführt. In kubisch-raumzentrierten Metallen wird für die Diffusion ein Viererringmechanismus und in kubisch-flächenzentrierten Metallen Diffusion über Leerstellen angenommen.

Abb. 12 zeigt eine Auswertung neuerer Diffusionsmessungen nach der Zener'schen Theorie. Zwischen kubisch-raumzentrierten und kubisch-flächenzentrierten Metallen ist ein eindeutiger Unterschied der λ-Werte nicht zu bemerken.

Buffington und Cohen (9) setzten D_0 und die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion auf Grund eines Leerstellenmechanismus in Beziehung. Sie leiten für die Aktivierungsenergie den Ausdruck

$$Q = K\, E_0 a^3 \qquad [16]$$

ab, wo E_0 der Elastizitätsmodul bei 0° K und a die Gitterkonstante bedeuten. Für die kubisch-raumzentrierten Metalle wird der Wert K = 0,0695 angegeben. Mit diesem Wert ergibt sich für die Aktivierungsenergie in Wolfram

$$Q = 0{,}94\ 10^{-11} \text{ [erg]}$$

was mit der gemessenen Aktivierungsenergie auf 10 % genau übereinstimmt.

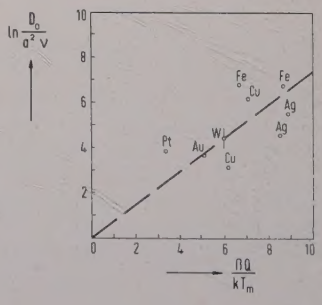

Abb. 12. Beziehung zwischen D_0 und exp (Q/T_m) nach neueren Diffusionsmessungen

Für D_0 wird folgender Zusammenhang mit der Aktivierungsenergie Q, dem Temperaturkoeffizienten $\Phi = \frac{1}{E_0}\frac{dE}{dT}$ des Elastizitätsmoduls und der thermischen Ausdehnung $\alpha = \frac{1}{\alpha_0}\frac{d\alpha}{dT}$ abgeleitet:

$$D_0 = a^2 \nu e^{\frac{\lambda Q(\Phi - 3\alpha)}{k}} \quad [17]$$

Für λ nehmen Buffington und Cohen den Wert 0,84 an. Setzt man für Wolfram $\Phi = 1{,}0\,10^{-4}$ und $\alpha = 4{,}3\,10^{-6}$, so ergibt sich für $D_0 = 0{,}52$ [cm²/sec].

Wenn wir für die Wanderungsenergie H_2 den von Schultz (10) gemessenen Wert 40 [kcal/Mol] annehmen, und die gemessene Aktivierungsenergie 120,5 [kcal/Mol] zugrunde gelegt wird, so erhalten wir für das Verhältnis

$$\lambda = \frac{H_2}{Q} \quad [18]$$

den Wert 0,33.

Mit $\lambda = 0{,}33$ erhält man einen zu kleinen Wert für D_0. Diese Diskrepanz mag daher rühren, daß bei der Berechnung von D_0 die Temperaturabhängigkeit von Φ und α bei 0° K eingesetzt wurde. Bei den hohen Temperaturen, unter denen die Selbstdiffusion gemessen wurde, ist Φ jedoch größer, α dagegen kleiner. Leider liegen für diese Temperaturen keine Messungen von Φ und α vor. Mit größerem Φ und kleinerem α würde sich aus [17] für D_0 ein Wert ergeben, der mit dem gemessenen besser übereinstimmt.

Die experimentellen Ergebnisse der Diffusionsmessungen an Wolfram geben keinen Beweis für einen Ringmechanismus, wie es die Zener'sche Theorie vermutet. Dagegen stimmen die gemessenen Werte mit der Theorie von Buffington und Cohen gut überein, die für die Diffusion einen Leerstellenmechanismus voraussetzen. Die Ergebnisse der Messungen und die theoretischen Betrachtungen könnten also die Selbstdiffusion in Wolfram durch Leerstellenmechanismus erklären.

Erfolgt die Diffusion über Leerstellen, so setzt sich die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion aus Bildungsenergie H_1 und Wanderungsenergie H_2 für Leerstellen zusammen. Nimmt man für die Wanderungsenergie der Leerstellen in Wolfram $H_2 = 40$ [kcal/Mol] an, so folgt für die Bildungsenergie von Leerstellen in Wolfram $H_1 = 80$ [kcal/Mol].

Zusammenfassung

Die Selbstdiffusion in Wolfram wurde an drahtförmigen Proben von 0,2 mm ϕ im Temperaturbereich von 2000° C bis 2700° C gemessen. Als Indikator diente W-185. Die Messungen wurden durch Kriechversuche an schwach belasteten Wolframdrähten ergänzt, aus denen der Selbstdiffusionskoeffizient bei 2600° K und 2700° K bestimmt werden konnte. Beide Meßmethoden führten zu einer befriedigenden Übereinstimmung.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten folgt der Gleichung

$$D = 0{,}54\, e^{\frac{120{,}5}{RT}} \text{ [cm²/sec].}$$

Die Meßergebnisse stimmen mit der von Buffington und Cohen auf Grund eines Leerstellenmechanismus aufgestellten Theorie überein.

Diese Arbeit wurde in der Osram-Studiengesellschaft in Augsburg durchgeführt. Der Geschäftsleitung bin ich für die zur Verfügung gestellten Mittel zu großem Dank verpflichtet, insbesondere danke ich herzlich Herrn Prof. Dr. E. Krautz für die ständige Förderung dieser Arbeiten und Herrn Dr. H. Schultz für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Schrifttum

(1) C. Zener: J. Appl. Phys. 22 (1951), S. 372.
(2) J. Langmuir: J. Franklin Inst. 217 (1934), S. 543.
(3) J. A. van Liempt: Rec. trav. Chim. 64 (1945), S. 239.
(4) C. Herring: J. Appl. Phys. 21 (1950), S. 437.
(5) H. S. Carslaw u. I. C. Jaeger: Conduction of Heat in Solids (1947), S. 375.
(6) F. R. N. Nabarro: Report on a Conference of Strength of Solids, Phys. Soc. Lond. (1948), S. 75.
(7) R. W. Schmidt: Zt. f. Physik 120 (1942), S. 69.
(8) W. Espe: Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik (1959), S. 48.
(9) F. S. Buffington u. M. Cohen: Acta Metallurgica 2 (1954), S. 660.
(10) H. Schultz: Zt. f. Naturforschg. 14a (1959), S. 361.

Lebenslauf

Am 18. Juli 1928 wurde ich als Sohn des Amtsmeisters Erich Danneberg und seiner Ehefrau Charlotte Danneberg, geb. Michaelis, in Potsdam geboren. Ab Ostern 1935 besuchte ich die Grundschule, um Ostern 1939 zur Schadow-Oberschule in Berlin-Zehlendorf überzuwechseln. Im April 1944 wurde ich als Luftwaffenhelfer eingezogen und in Berlin am 27. April 1945 schwer verwundet. Nach meiner Entlassung aus der russischen Kriegsgefangenschaft setzte ich meinen Schulbesuch an der Schadow-Oberschule fort und legte dort am 18. Juni 1947 die Reifeprüfung ab.

Bis zu meiner Immatrikulation an der Freien Universität am 27. April 1949 war ich Praktikant bei der Berliner Kraft- und Licht (Bewag) Aktiengesellschaft, der Werkzeugmaschinenfabrik Ekert & Schmidt und der Werkzeugmaschinenfabrik Fritz Werner in Berlin.

Am 8. Dezember 1951 legte ich die Vorprüfung zur Diplomprüfung in Physik ab. In den Semesterferien arbeitete ich als Werkstudent bei der Firma OSRAM, wo ich auch meine Diplomarbeit ausführte. Am 15. März 1957 legte ich die Diplomprüfung in Physik an der Freien Universität ab.

Seit 17. April 1957 arbeite ich in der OSRAM-Studiengesellschaft in Augsburg. Am 28. August 1958 heiratete ich Fräulein Elisabeth Mayer aus Augsburg.